

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Yoshiaki Hirano et al.

Serial No.: 09/880,876

Art Unit: 1713

Filed: June 15, 2001

Examiner:

For: **CROSSLINKED POLYMER,  
METHOD FOR  
MANUFACTURING IT AND  
USE THEREOF**

Atty Docket: 21581/0268

**SUBMISSION OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT(S) and  
CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231


Sir:

Priority under 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed to the following priority document(s), certified copies of which are enclosed. The documents were filed in a foreign country within the proper statutory period prior to the filing of the above-referenced United States patent application.

<u>Priority Document Serial No.</u>	<u>Country</u>	<u>Filing Date</u>
2000-181265	Japan	June 16, 2000
2000-231370	Japan	July 26, 2000

Acknowledgement of this claim and submission in the next official communication is respectfully requested.

Respectfully submitted,

  
Burton A. Amernick (24,852)  
Connolly Bove Lodge & Hutz LLP  
1990 M Street, N.W.  
Washington, D.C. 20036-3425  
Telephone: 202-331-7111

Date: 10-5-01



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 6月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-181265

出 願 人

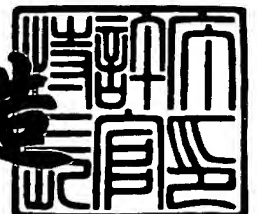
Applicant(s):

株式会社日本触媒

2001年 6月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3056727

【書類名】 特許願

【整理番号】 K7496

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F226/04

【発明の名称】 球状粒子の製造方法

【請求項の数】 2

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 森田 武彦

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 久保 貴文

【特許出願人】

    【識別番号】 000004628

    【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

    【識別番号】 100086586

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

    【識別番号】 100112025

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 玉井 敬憲

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 033891

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 1 8 1 2 6 5

【包括委任状番号】 9904034

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 球状粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 媒体中で球状粒子を製造する方法であって、  
該媒体は、粘性流体を含むものである  
ことを特徴とする球状粒子の製造方法。

【請求項 2】 前記粘性流体は、流動パラフィン及び／又はシリコンオイルを  
含むものである  
ことを特徴とする請求項 1 記載の球状粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、球状粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

球状粒子は、その形態が表面積を増大させることや、取り扱い性に優れることから、様々な工業製品に広く用いられており、現在では化学工業に欠くことができないものとなっている。代表的な球状粒子としては、例えば、有機系球状粒子としてイオン交換樹脂、吸水性樹脂等や、無機系球状粒子としてシリカゲル等の球状粒子が挙げられる。

【0003】

このような球状粒子を製造する方法としては、例えば、媒体中への分散や、媒体中での重合体の形成により分散体を生成させる方法が簡易であり、また、均一な形状と大きさの球状粒子を生成させるのに好適な方法であることから工業的に広く行われている。しかしながら、分散体として生成する球状粒子が凝集性を有したり、球状粒子同士が粘着したりする場合には、塊状化して均一な製品を得ることができないという問題があった。そこで、媒体中で球状粒子を製造する場合には、懸濁剤等を用いたり、強い攪拌を行ったりして生成する球状粒子の塊状化を防止しているが、このような方法では、十分に均一な球状粒子とはならない場合

や、懸濁剤の使用や強い攪拌を伴うため、高品質な工業製品を得るために適用できない場合もあった。また、製造コストの面でも改善する余地があるものであった。

#### 【0004】

特開平4-311710号公報には、水不混和性不活性有機液体中、少なくとも1種のジアルシルジアルキルアンモニウムクロライド等の水溶性モノマーの水溶液の液滴を含む二相システムを調製し、沈殿防止剤及び乳化剤の組み合わせの存在下で重合を行うことにより、ホモポリマー又はコポリマーを調製する方法が開示されている。この調製方法では、粒径分布の少ないある程度均一な球状粒子を得ることができると考えられた。しかしながら、沈殿防止剤及び乳化剤を組み合わせることにより球状粒子の塊状化を防止するものであるため、高品質な工業製品を得るために適用できない場合もあり、また、これらの添加剤を用いることから製造コストの面でも改善する余地があるものであった。

#### 【0005】

特公平2-41528号公報には、ジアルシルジアルキルアンモニウムクロライドと、ジアルルアンモニウム基を同一分子内に少なくとも2個以上有する化合物若しくはパラ（又はメタ）ビニルフェニルメチルアンモニウム基を同一分子内に少なくとも2個以上有する化合物又はこれらの混合物を含む水溶液を、水に不溶性の有機溶媒中に懸濁させて共重合体を製造するに際し、親水性基と疎水性基とを有する共重合体を分散剤として用いる球状陰イオン交換樹脂の製造方法が開示されている。この製造方法でも、ある程度均一な球状粒子を得ることができると考えられた。しかしながら、この製造方法でも同様に、共重合体を分散剤として用いることから、高品質な工業製品を得るために適用できない場合もあり、また、製造コストの面でも改善する余地があるものであった。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、均一で高品質な球状粒子を廉価にかつ簡便に、しかも、高収率で製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、媒体中で球状粒子を製造する方法であって、上記媒体は、粘性流体を含むものである球状粒子の製造方法である。

本発明者らは、球状粒子の製造方法についての問題点を綿密に精査したうえで鋭意研究を行った結果、上述した製造方法が生成する球状粒子の塊状化を防止して均一で高品質な製品を得ることができるとともに、廉価にかつ簡便に、しかも、高収率で製造することができることから、有機系球状粒子としてイオン交換樹脂、吸水性樹脂等や、無機系球状粒子としてシリカゲル等の球状粒子を含む工業製品に好適に適用することができるという劇的な効果が生じる事実遭遇し、本発明に到達したものである。

以下に、本発明を詳述する。

【0008】

本発明は、媒体中で球状粒子を製造する方法である。このような製造方法としては特に限定されるものではなく、工業的に行われる媒体中での球状粒子の製造に広く適用することができる。例えば、有機系球状粒子を製造する場合には、媒体中で単量体の重合を行う方法や、重合体を媒体中に分散する方法等に適用することができ、また、無機系球状粒子を製造する場合には、媒体中に無機物質を分散する方法等に適用することができる。

【0009】

上記球状粒子の製造方法の具体例としては、例えば、媒体中で単量体の重合を行う方法として乳化重合や懸濁重合により媒体中でイオン交換樹脂や吸水性樹脂等の球状粒子を製造する方法や、媒体中に無機物質を分散する方法として媒体中に水ガラスを滴下してシリカゲル粒子を製造する方法等が挙げられる。

【0010】

上記媒体中で単量体の重合を行う方法では、通常、単量体の液滴を媒体中に分散させて重合を行うことになる。この場合、単量体の液滴と媒体との極性としては特に限定されず、例えば、単量体の液滴が媒体よりも低極性のものであっても、高極性のものであってもよい。単量体の液滴が媒体よりも高極性のものであると

きには逆相重合となり、この場合は生成する球状粒子同士の粘着性が高く塊状化しやすい場合がある。このような場合に、本発明の製造方法が特に好適に適用されることになる。逆相重合の形態としては、例えば、媒体として水不溶性有機溶剤を用い、水溶性の単量体の液滴又は水溶性の単量体を含む水溶液の液滴を該媒体中に分散させて懸濁重合等を行う場合等がある。

#### 【0011】

上記媒体中で球状粒子を製造する方法における重合条件や分散条件、単量体、重合開始剤や添加剤等の使用可能な原料等としては、製造する製品の用途や性能、品質等により適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。例えば、通常の工業的な球状粒子の製造方法に本発明の製造方法を適用すればよい。

#### 【0012】

本発明においては、媒体は、粘性流体を含むものである。これにより、生成する球状粒子の凝集性を抑制したり、球状粒子同士の粘着を抑制したりして球状粒子の塊状化を抑制することができることになる。従って、均一で高品質な球状粒子を廉価にかつ簡便に、しかも、高収率で製造することができることになる。

#### 【0013】

本発明がなぜこのような作用効果を奏するのかについては必ずしも定かではないが、例えば、以下のような理由が挙げられ、これらの相乗的な作用によるためと考えられる。

(1) 媒体中で生成する球状粒子は、通常、凝集性を有したり、球状粒子同士の粘着性を有したりして安定的に媒体中で存在しにくいものであるが、媒体が粘性流体を含むものであることにより、球状粒子の周囲に粘性流体が存在すること起因して、球状粒子の凝集性や粘着性を抑制して媒体中での安定性を向上するとともに、媒体の粘性が高くなることによっても球状粒子同士が凝集することを抑制することができること、(2) 生成する球状粒子の塊状化を防止するための懸濁剤等の添加剤の使用を抑制し、また、媒体中の粘性流体は球状粒子を媒体から分離するときに容易に取り除くことができることや、強い攪拌を不要とすることができることに起因して、得られる製品をより高品質なものとすることができること、(3) 添加剤の使用が抑制され、また、強い攪拌が不要であることから、



球状粒子の塊状化の防止を簡便に行うことができ、製造コストを抑制することができること。

【0014】

上記粘性流体とは、媒体中での球状粒子の製造において通常用いられる媒体よりも常温で高い粘性を有する流体であり、本発明では、媒体中において、生成する球状粒子の塊状化を防止することができるような粘性を有する流体を意味する。例えば、媒体として水を用いる場合には、水よりも常温で粘性が高いものであり、媒体として有機溶剤を用いる場合には、使用する有機溶剤よりも常温で粘性が高いものであることが必須である。また、媒体に添加する前の性状が固形であっても、媒体に添加し、必要により攪拌や加温等を行うことにより流体となり、媒体の粘性を上げる作用を有するものを用いることもできる。このようなものとしては、例えば、固形のパラフィンワックスや、シリコンオイルの2次製品であるグリース等が挙げられる。尚、本発明の粘性流体は、例えば、25～50℃で媒体より粘性が高ければよく、重合温度等の高温での粘性は特に限定されるものではない。尚、粘性は、常温での粘度や動粘度等により測定することができる。

【0015】

上記粘性流体の種類としては、球状粒子の生成において不活性であるものが好ましく、例えば、流動パラフィン及び／又はシリコンオイルを含むものであることが好ましい。これにより、本発明の作用効果を充分に発揮させることができ、媒体中で単量体の重合を行う方法や、重合体を媒体中に分散する方法等の有機系球状粒子の製造や、媒体中に無機物質を分散する方法等の無機系球状粒子の製造に好適に適用することができることになる。また、上記粘性流体が流動パラフィン及び／又はシリコンオイルを含むものである場合、本発明の効果を損なうことがない限り、その他の粘性流体を含んでいてもよい。

【0016】

上記流動パラフィンとしては、常温で液状のパラフィンであれば特に限定されず、例えば、炭素原子数が12～50の液状飽和炭化水素等が挙げられ、n-パラフィン、イソパラフィン、ナフテンのいずれであってもよい。また、市販品として、例えば、モレスコホワイト、モレスコバイオレス（いずれも商品名、松村石

油研究所社製)、スタノール、クリストール、エッソホワイトオイル、ピュアレックス(いずれも商品名、エッソ石油社製)等を用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、40℃での動粘度が $5 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ であるものを好適に用いることができる。より好ましくは、 $10 \sim 100 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。

## 【0017】

上記シリコンオイルとしては、常温で液状のシロキサン構造を有するものであれば特に限定されず、例えば、ジメチルシリコンオイル等のポリシロキサンオイル等が挙げられ、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、シアノ基、メルカプト基、トリフルオロプロピル基、クロルフェニル基、長鎖アルキル基等の官能基を有したり、ポリエーテルやアルコール等で変性したりした変性シリコンオイルも用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、40℃での動粘度が $5 \sim 100000 \text{ mm}^2/\text{s}$ であるものを好適に用いることができる。より好ましくは、 $10 \sim 10000 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。

## 【0018】

上記粘性流体としてはまた、流動パラフィン及び/又はシリコンオイルを含むもの以外にも、潤滑油として用いることができるものを含むものも好ましい。

上記潤滑油として用いることができるものとしては特に限定されず、例えば、ジエステル系、ポリアルキレングリコール系、ハロゲン化炭化水素系等の合成潤滑油や、石油系潤滑油、脂肪油等の液状の潤滑油等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、40℃での動粘度が $5 \sim 100000 \text{ mm}^2/\text{s}$ であるものを好適に用いることができる。より好ましくは、 $10 \sim 10000 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。

## 【0019】

上記粘性流体の媒体中における含有量は、球状粒子の凝集性や粘着性、媒体の種類、製造方法等により適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。例えば、乳化重合や懸濁重合により媒体中でイオン交換樹脂や吸水性樹脂等の球状粒子を製造する方法では、粘性流体を含む媒体全量に対して、0.1～50重量%

とすることが好ましく、媒体中に水ガラスを滴下してシリカゲル粒子を製造する方法では、粘性流体を含む媒体全量に対して、10～95重量%とすることが好ましい。また、系中の粘性流体の量を適宜調節することで球状粒子の粒径（粒子サイズ）を調節できることになる。

#### 【0020】

本発明の製造方法において、上記粘性流体を含む媒体の粘度としては特に限定されず、媒体中での球状粒子の製造において一般に使用される媒体に比べて高ければよく、例えば、常温において、粘性流体を添加する前の媒体の粘度よりも添加した後の媒体の粘度が僅かでも上がればよい。

#### 【0021】

上記粘性流体を媒体中に含有させる方法も特に限定されるものではない。例えば、球状粒子の製造前に媒体と粘性流体とを混合して用いる方法；球状粒子の製造中に媒体中に粘性流体を滴下する方法；球状粒子の製造中に媒体中に粘性流体を段階的に添加する方法等が挙げられる。これらの方法では、媒体中における粘性流体の含有量を一定としてもよく変動させてもよい。

#### 【0022】

本発明の製造方法では、媒体中で球状粒子を製造した後に、通常は濾過等の方法により媒体中から球状粒子を取り出し、必要により球状粒子を洗浄、乾燥等して製品とするが、媒体中の球状粒子をそのまま製品としてもよく、製品の形態は特に限定されるものではない。また、媒体中から球状粒子を取り出す場合、粘性流体を含む媒体や、媒体から分離した粘性流体を再利用してもよい。

#### 【0023】

本発明により製造される球状粒子の粒径としては特に限定されるものではない。例えば、平均粒径が0.01～20mmである球状粒子の製造に好適に適用することができる。0.01mm未満であると、濾過等の操作により媒体中から粒子を取り出すのが困難であり、20mmを超えると、球状粒子の製造が困難であるばかりか、塊状化が十分に防止できないおそれがある。無機粒子の場合、より好ましくは、0.1～10mmであり、更に好ましくは、1～5mmである。有機粒子の場合、より好ましくは、0.05～5mmであり、更に好ましくは、0.

1～2.5 mmである。尚、上記平均粒径は、乾燥した球状粒子又は溶媒で膨潤した球状粒子の平均粒径を表す。

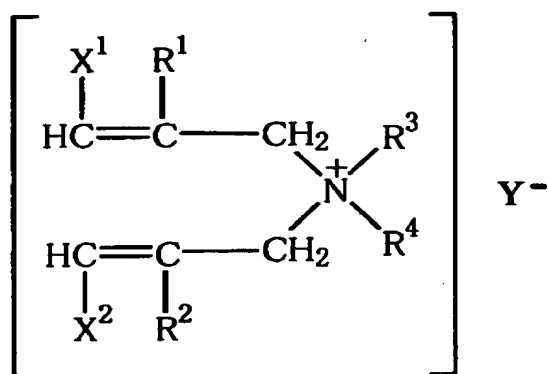
【0024】

【発明の実施の形態】

本発明の球状粒子の製造方法は、有機系球状粒子としてイオン交換樹脂、吸水性樹脂等や、無機系球状粒子としてシリカゲル等の各種の球状粒子の製造に広く適用することができるが、特に、アミン系化合物を単量体として逆相懸濁重合または逆相乳化重合により球状粒子を製造する場合に好適に適用することができる。このような製造方法としては、例えば、(1) 下記一般式で表されるアンモニウム化合物を含む水溶液を水不溶性有機溶剤を媒体として共重合または単独重合する方法；(2) 下記一般式で表されるアンモニウム化合物とアリルアンモニウム基を分子内に2個以上有する化合物とを含む水溶液を水不溶性有機溶剤を媒体として共重合または単独重合する方法等が挙げられる。本発明では、媒体である水不溶性有機溶剤中に粘性流体を含むことになる。

【0025】

【化1】



【0026】

上記一般式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、同一若しくは異なって、水素原子、メチル基、エチル基又はハロゲン原子を表す。 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は、同一若しくは異なって、水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、カルボキシアミドアルキル基又はアルコキシアルキル基を表すか、又は、 $\text{R}^3 - \text{N}^+ - \text{R}$

<sup>4</sup> は、 $R^3$  と  $R^4$  とが結合してピペリジン環又はモルホリニウム環を表す。 $X^1$  及び  $X^2$  は、同一若しくは異なって、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表す。 $Y^-$  は、アニオンを表す。

## 【0027】

上記ハロゲン原子としては特に限定されず、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

上記アルキル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基、カルボキシアミドアルキル基及びアルコキシアルキル基のアルキル基は、炭素原子数が1～18個であることが好ましい。このようなアルキル基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。より好ましくは、炭素原子数が1～12個のものであり、更に好ましくは、炭素原子数が1～8個のものであり、最も好ましくは、炭素原子数が1～6個のものである。

## 【0028】

上記ピペリジン環及びモルホリニウム環は、炭素原子数が1～13個であるアルキル基により1個又は2個以上の水素原子が置換されていてもよい

上記アニオンとしては特に限定されず、例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子のハライドイオンや、スルフェート、スルホネート、ホスホネート、ヒドロキシド、ボレート、シアニド、カーボネート（炭酸イオン）、ヒドロゲンカーボネート（炭酸水素イオン）、チオシアネート、チオスルフェート、イソシアネート、スルフィト、ビスルフィト、ニトレート、オキサレート、シリケート、スルフィド、シアネート、アセテート等の無機及び有機アニオン等が挙げられる。

## 【0029】

上記一般式で表されるアンモニウム化合物の好ましい例としては、例えば、ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアルリルジエチルアンモニウムクロライ

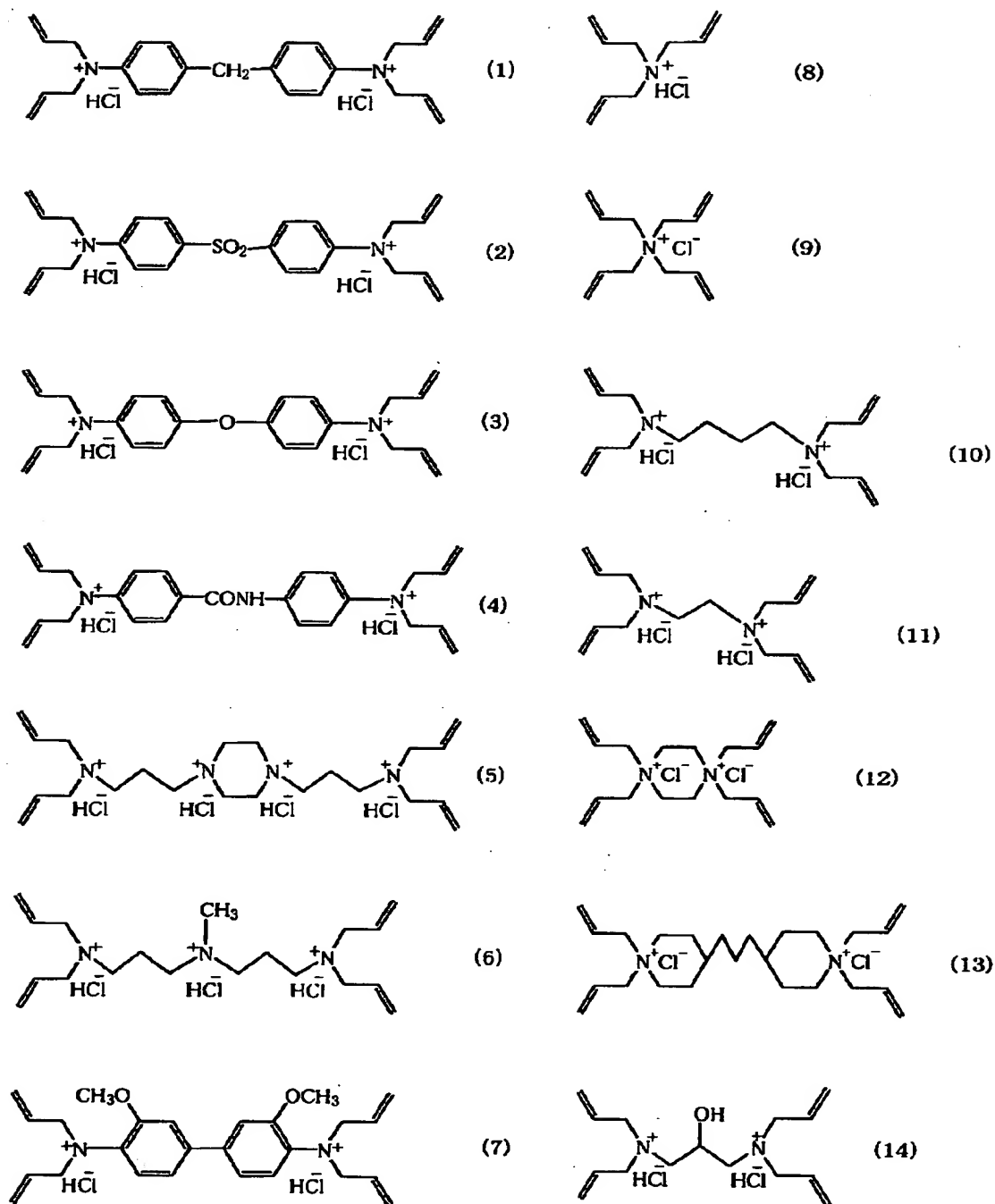
ド、ジアリルメチル- $\beta$ -ヒドロキシエチルアンモニウムクロライド等のジアリルジアルキルアンモニウムクロライド；ジメタリルジメチルアンモニウムクロライド等のジメタリルジアルキルアンモニウムクロライド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0030】

上記アリルアンモニウム基を分子内に2個以上有する化合物としては特に限定されず、例えば、下記式(1)～(14)に表される化合物の他、N, N'-ジメチル-N, N'-テトラアリル-2-ブテン-1, 4-ジアンモニウムジクロライド等が挙げられる。また、これらの化合物に代えて、又は、これらの化合物とともに、パラビニルフェニルメチルアンモニウム基及び／又はメタビニルフェニルメチルアンモニウム基を分子内に2個以上有する化合物として、例えば、N, N'-ジ(パラビニルフェニルメチル)エチレンジアンモニウムジクロライド、N, N'-ジ(メタビニルフェニルメチル)エチレンジアンモニウムジクロライド、N, N'-ジ(パラビニルフェニルメチル)プロピレンジアンモニウムジクロライド、N, N'-ジ(メタビニルフェニルメチル)プロピレンジアンモニウムジクロライド等が挙げられる。ここに掲げたものは代表例であり、これら以外にも例えば、フェニレンジアミンやその他ジアミン類と塩化アリルまたは酢酸アリルで合成される化合物が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。尚、これらの化合物が有するカウンターアニオンは、クロライド系に限らず、他のものでも良い。

## 【0031】

【化2】



【0032】

上記(2)の製造方法においては、アンモニウム化合物とアリルアンモニウム基を分子内に2個以上有する化合物との共重合比率としては特に限定されず、例えば、重量比で40～99.9/60～0.1となるようにすることが好ましい。

上記（１）及び（２）の製造方法においては、上記化合物以外の他の化合物を適宜重合させてもよい。また、水溶液における化合物の濃度としては特に限定されず、例えば、仕込時の水溶液濃度は取扱の上で 30～80 重量%とすることが好ましいが、重合開始前、あるいは重合中に脱水操作によりさらに濃縮しても良い。

#### 【 0 0 3 3 】

上記媒体として用いられる水不溶性有機溶剤としては特に限定されず、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、鉱酸、ミネラルスピリット、ケロシンや、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 2-ジクロロプロパン、テトラクロロエタン、トリクロロプロパン、テトラクロロメタン等の臭素化及び／又は塩素化された炭化水素等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、トルエン、キシレンを用いることが工業的に好適である。

#### 【 0 0 3 4 】

上記粘性流体として流動パラフィン及び／又はシリコンオイルを用いる場合には、粘性流体の媒体中の含有量としては、例えば、粘性流体を含む媒体全量に対して、0. 1～50 重量%とすることが好ましい。0. 1 重量%未満であると、生成する球状粒子の塊状化を十分に防止できないおそれがあり、50 重量%を超えると、粒子径が低下するおそれがある。より好ましくは、1～40 重量%であり、更に好ましくは、5～30 重量%である。また、粘性流体を含む媒体の粘度は、粘性流体添加前後で粘度が上がりさえすれば良い。

#### 【 0 0 3 5 】

上記共重合における重合条件、すなわち重合温度、重合時間、攪拌条件や、使用する重合開始剤、添加剤等は、生成する球状粒子の大きさや性能、品質等により適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。例えば、重合温度は、20～150℃とすることが好ましい。より好ましくは、50～120℃である。また、常圧または減圧系で共沸脱水を併用しても良い。重合時間は、他の条件により適宜設定すればよく、4～10 時間とすることが好ましい。攪拌条件は、通常の重合における攪拌速度とすればよい。使用する重合開始剤は水溶性、油溶性を



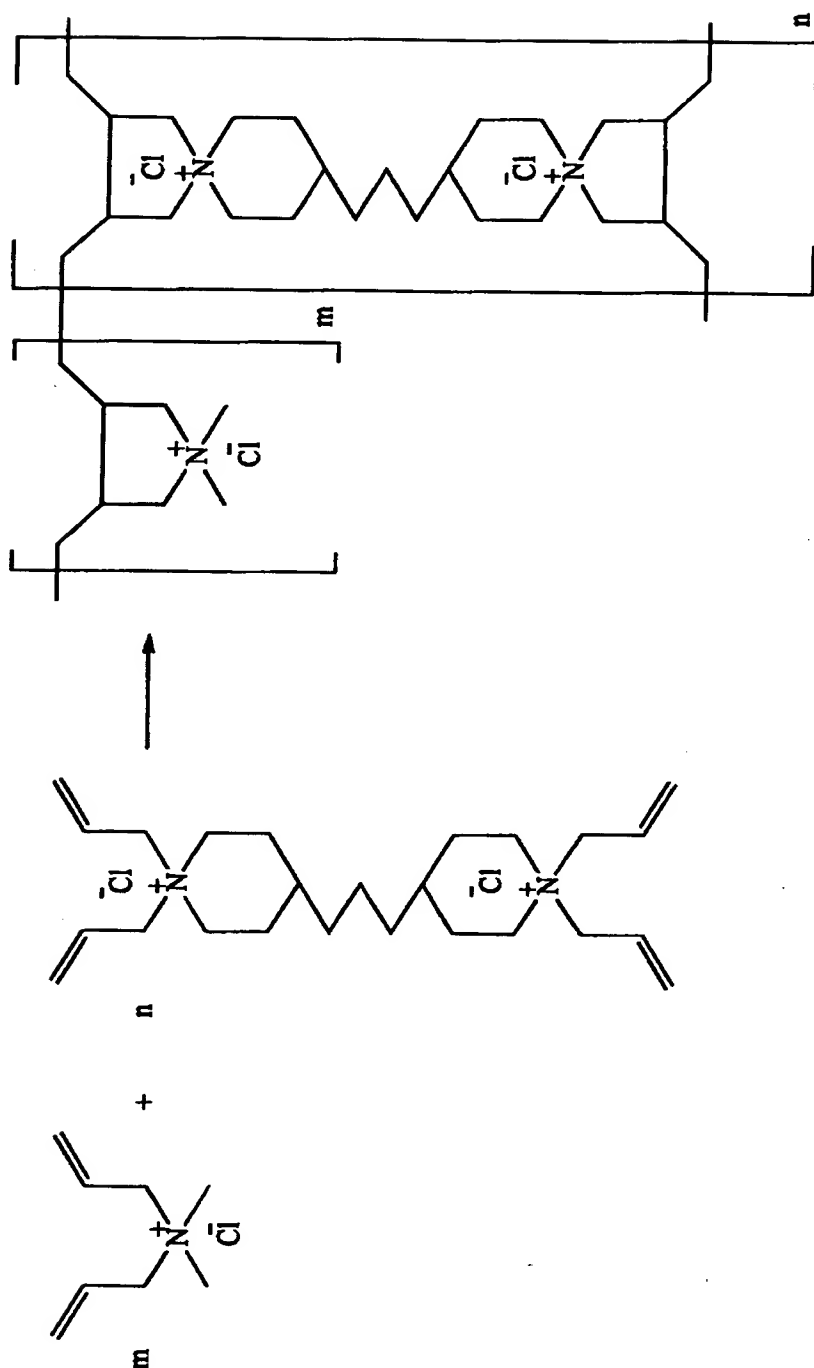
問わず、ペルオキシド系やアゾ系の一般的な開始剤を用いることができる。添加剤は、一般的な分散安定剤等を用いることができる。その他の重合条件は、特に限定されるものではない。

【 0 0 3 6 】

上記（２）の製造方法の代表例として、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド及びN，N′-テトラアリルジピペリジニルプロパニウムジクロライドの水溶液と重合開始剤の水溶液とをトルエンと流動パラフィンとを混合し分散安定剤を添加した媒体中に滴下し、逆相懸濁重合を行う場合を下記反応式に示す。

【 0 0 3 7 】

【化 3】



【0038】

上記逆相懸濁重合により得られる粒状粒子は、平均粒径が0.05～5mmである陰イオン交換樹脂であり、工業的に有用なものである。また、これらの粒子は

イオン交換樹脂が利用される用途、例えば水処理、廃水処理、有価物回収、薬液の精製、触媒等に好適に用いられる。このような陰イオン交換樹脂粒子が、本発明により、均一で高品質な球状粒子として、廉価にかつ簡便に、しかも、高収率で製造することができることになる。

【 0 0 3 9 】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【 0 0 4 0 】

実施例 1

攪拌機、還流冷却管、水分離管、減圧一定装置、温度計、窒素ガス導入管及び滴下ロートを備えた 1 L のセパラブルフラスコに、トルエン 3 5 0 m l と流動パラフィン 5 0 m l を入れ、分散安定剤としてソルビタンモノパルミテート 0 . 6 4 g、及び、エチルセルロース 0 . 2 1 g を添加して 4 0 ℃ で溶解させた。このとき、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。

【 0 0 4 1 】

別に、1 0 0 m l のビーカーで 6 5 % ジアリルジメチルアンモニウムクロライド (DADMAC) 4 1 . 7 4 g とテトラアリルジピペリジニルプロバニウムクロライド (TADPPC) 8 . 2 6 g 及び水 2 0 . 7 8 g を混合溶解し、更に重合開始剤 2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ジクロリド (「V - 5 0」、商品名、和光純薬工業社製) 0 . 3 2 g 及び水 2 . 4 g を混合した溶液を添加した。

【 0 0 4 2 】

この溶液を 3 0 ℃ で反応容器中に 3 0 分かけて滴下し、滴下終了後 5 5 ℃ で 4 時間、更に昇温し、7 5 ℃ で 3 時間反応させた。途中 2 時間経過した時点で攪拌速度を 2 2 0 r p m から 2 5 0 r p m に上昇させ、更に流動パラフィン 5 0 m l を滴下した。また、5 5 ℃ から 7 5 ℃ への昇温時にトルエン 5 0 m l を追加し、更に反応系内を減圧にして留出水を分離しながら重合させた。

【 0 0 4 3 】

所定時間反応後、冷却し生成粒子を減圧濾過により分離した。濾別した粒子をメタノール 800 ml で 30 分間、3 回洗浄し、60℃で一晩減圧乾燥させ、乾燥粒子 32.9 g (ゲル収率 92.8%) を得た。

得られた乾燥粒子は、直径 0.2 mm 程度の独立した粒子であった。

【0044】

#### 実施例 2

実施例 1 で初期仕込をトルエン 375 ml、流動パラフィン 25 ml、開始剤 (V-50) 0.21 g、開始剤を溶解させるための水 1.6 g その他同条件とし、途中 2 時間経過した時点でトルエン 25 ml と流動パラフィン 25 ml との混合液を滴下し、4 時間経過した時点でトルエン 50 ml 滴下した。

その他同様に行い、乾燥粒子 29.5 g (ゲル収率 83.3%) を得た。得られた乾燥粒子は、直径 0.3 mm 程度の独立した粒子であった。

【0045】

#### 実施例 3

実施例 1 でソルビタンモノパルミテート 0.60 g、エチルセルローズ 0.20 g、65%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド (DADMAC) 48.09 g、テトラアリルピペラジニウムジクロライド (TAPC) 1.91 g、水 0 g、開始剤 (V-50) 0.20 g 及び水 1.5 g とした以外は同様に行った。乾燥粒子 31.8 g (ゲル収率 97.2%) を得た。得られた乾燥粒子は、直径 0.2 mm 程度の独立した粒子であった。

【0046】

#### 実施例 4

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入管及び滴下ロートを備えた 1 L のセパラブルフラスコに、トルエン 350 ml と流動パラフィン 50 ml を入れ、分散安定剤としてソルビタンモノパルミテート 0.60 g、及び、エチルセルローズ 0.20 g を添加して 40℃で溶解させた。このとき、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。

【0047】

別に、100 ml のビーカーで 65%ジアリルジメチルアンモニウムクロライド

(DADMAC) 40.32 g、トリアリルアミン塩酸塩 9.68 g を混合し、更に開始剤 (V-50) 0.40 g 及び水 3.0 g を混合した溶液を添加した。

【0048】

この溶液を 30℃ で反応容器中に 30 分かけて滴下し、滴下終了後 55℃ で 4 時間、更に昇温し、75℃ で 2 時間反応させた。途中 2 時間経過した時点で攪拌速度を 220 rpm から 250 rpm に上昇させ、更に流動パラフィン 50 ml を滴下した。また、55℃ から 75℃ への昇温時にトルエン 50 ml を追加した。

【0049】

所定時間反応後、冷却し生成粒子を減圧濾過により分離した。濾別した粒子をメタノール 800 ml で 30 分間、3 回洗浄し、60℃ で一晚減圧乾燥させ、乾燥粒子 22.1 g (ゲル収率 66.4%) を得た。

得られた乾燥粒子は、直径 0.5 mm 程度の独立した粒子であった。

【0050】

比較例 1

実施例 4 において、流動パラフィンの代わりにトルエンを用いて媒体をすべてトルエンとしたこと以外は同様にして反応を試みたが、反応途中で凝集塊状物となり、攪拌が困難となったため、反応を中断した。

【0051】

【発明の効果】

本発明の球状粒子の製造方法は、上述の構成よりなるので、均一で高品質な球状粒子を廉価にかつ簡便に、しかも、高収率で製造することができ、有機系球状粒子としてイオン交換樹脂、吸水性樹脂等や、無機系球状粒子としてシリカゲル等の各種の球状粒子の製造に広く適用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 均一で高品質な球状粒子を廉価にかつ簡便に、しかも、高収率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 媒体中で球状粒子を製造する方法であって、該媒体は、流動パラフィン及び／又はシリコンオイル等を含む粘性流体を含むものである球状粒子の製造方法。

【選択図】 なし

特2000-181265

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-181265
受付番号	50000752324
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 6月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 6月16日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒
2. 変更年月日 2000年12月 6日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒